

PACS numbers: 68.35.Ct, 68.55.Ln, 68.60.Bs, 68.65.Ac, 81.10.Bk, 81.15.Cd

Нанокристалічні матеріали на основі міді та молібдену

В. Г. Гречанюк, М. І. Гречанюк*, В. О. Чорновол, А. В. Козирєв,
В. І. Гоц, О. В. Маценко, В. А. Куліченко, Т. Д. Грабіна,
Ю. І. Козирєва**

*Київський національний університет будівництва та архітектури,
просп. Повітрофлотський, 31,
03037 Київ, Україна*

**Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Академіка Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна*

***Київський академічний університет НАН та МОН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Проведено експериментальне дослідження способів одержання нанокристалічних матеріалів на основі міді і молібдену з двох незалежних тиглів на установці УЕ-187 на стаціонарну підкладинку та підкладинку, що обертається. Досліджена взаємодія розділового шару з конденсованими матеріалами Cu–Mo. Проаналізовано вплив технологічних чинників (матеріал підкладинки, шерсткість поверхні, матеріал і товщина розділового шару, температура підкладинки, зміна вакууму, хемічний склад і швидкість випаровування вихідних матеріалів) на механічні властивості конденсатів Cu–Mo з концентрацією молібдену від 0 до 46,5% за масою. Встановлено, що в матеріалах з вміс-

Corresponding author: Grechanyuk Vira Grygorivna
E-mail: eltechnic777@ukr.net

*Kyiv National University of Construction and Architecture,
31 Povitroflotsky Ave., UA-03037 Kyiv, Ukraine*

**I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Academician Krzhyzhanovsky Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

***Kyiv Academic University, N.A.S. and M.E.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: V. G. Grechanyuk, N. I. Grechanyuk, V. O. Chornovol, A. V. Kozyrev, V. I. Gots, A. V. Matsenko, V. A. Kulichenko, T. D. Grabina, and Y. I. Kozyreva, Copper and Molybdenum-Based Nanocrystalline Materials, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 7: 927–942 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.07.0927](https://doi.org/10.15407/mfint.44.07.0927)

том молібдену більше 14%, що були осаджені за температури підкладинки 700°C, спостерігається різке пониження міцності внаслідок утворення пор. Підвищення температури підкладинки до 900°C дало змогу одержати конденсовані композиційні матеріали Cu–Mo з вмістом тяжкотопкої фази до 45% за масою. Встановлено закономірності формування технологічного шару конденсату Cu–Mo в залежності від товщини розділового шару фториду кальцію. Визначені механічні характеристики конденсованих композиційних матеріалів, одержаних на підкладинках, що обертаються, з різним рівнем шерсткості поверхні і встановлено, що зменшення шерсткості підкладинок приводить до збільшення границі міцності і відносного подовження. Встановлено, що дефекти структури у вигляді стрижнів, що утворюються на мікрокраплях, викинутих з ванни-випарника, приводять до пониження міцності і пластичності конденсованих композиційних матеріалів.

Ключові слова: електронно-променеве випаровування–конденсація, композиційні матеріали, псевдостопи на основі міді, псевдостопи на основі молібдену, механічні властивості.

Experimental study of methods for obtaining nanocrystalline molybdenum- and copper-based materials on from two independent crucibles (UE-187 device) on a stationary and rotating substrate has been done. The interaction of the separating layer with condensed Cu–Mo materials was investigated. The influence of technological factors (substrate material, surface roughness, composition and thickness of the separating layer, temperature of the substrate, change of the vacuum, evaporation rate of starting materials) on the mechanical properties of Cu–Mo condensed materials (with Mo from 0 to 46.5% wt.) was analysed. As found, in materials with a Mo more than 14% wt. and temperature of the substrate 700°C, strength is a dramatic decrease due to the formation of pores. Increasing the temperature of the substrate to 900°C allowed obtaining condensed composite Cu–Mo materials with a refractory phase up to 45% wt. As established, the regularities of formation of the technological layer of Cu–Mo condensate depend on the thickness of the separating layer of calcium fluoride. Due to the determination of mechanical characteristics of condensed composite materials obtained on rotating substrates with different surface roughness, it was found that a decrease of the roughness of the substrates leads to an increase in the ultimate tensile strength and elongation. As established, structural defects in the form of rods formed on micro-droplets ejected from the evaporator are the cause of reduced strength and ductility of condensed composite materials.

Key words: electron-beam evaporation-condensation, composite materials, copper-based pseudo-alloys, molybdenum-based pseudo-alloys, mechanical properties.

(Отримано 28 вересня 2021 р.; остаточн. варіант — 2 червня 2022 р.)

1. ВСТУП

Випаровування і подальша конденсація матеріалів у вакуумі є відносно новою методою, в основі якої лежить використання фізико-

технологічних властивостей електронного променя, що відрізняється найбільш високою ефективністю при обробленні металів у порівнянні з іншими відомими концентрованими потоками енергії (лазером, плазмою). Електронний промінь має найбільший коефіцієнт поглинання енергії і значний діапазон потужності і концентрації енергії (1 МВт і більше). У зв'язку з цим нагрів матеріалу до заданих температур топлення–випаровування відбувається з дуже високими швидкостями на атомарному рівні.

Електронно-променеве високошвидкісне випаровування з подальшою конденсацією у вакуумі є одною зі складових технологічного процесу одержання плівок розміром до 5 мкм для радіотехніки, мікроелектроніки, обчислювальної техніки тощо [1]. Ще одним прикладом використання методи електронно-променевого випаровування–конденсації є виготовлення композиційних матеріалів Cu–Mo товщиною до 5 мм, що одержуються відділенням осаджених композитів від підкладки.

Структура і фазовий склад композитів на основі міді і молібдену, одержаних за температури підкладки із Ст.3 700 ± 30°C і концентрації молібдену від 0 до 47% за масою детально проаналізовані в роботах [2–7], проте в літературі практично відсутні відомості про комплексний вплив основних технологічних параметрів на фізико-механічні властивості таких матеріалів.

Дана робота присвячена вивченню механічних характеристик композитів Cu–Mo, одержаних методом електронно-променевого випаровування–конденсації у вакуумі, в залежності від наступних параметрів: матеріалу підкладки, а також рівня і форми шерсткості поверхні, на яку здійснюється конденсація парів міді і молібдену; матеріалу і товщини розділового шару; температури підкладки; глибини і динаміки зміни вакууму в процесі формування конденсованих композиційних матеріалів (ККМ); хемічного складу і швидкості випаровування вихідних матеріалів; кута падіння парового потоку на поверхню конденсації.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідні зразки конденсованих композиційних матеріалів (ККМ) формували на установці УЕ-187 шляхом випаровування–конденсації вихідних компонентів з двох незалежних джерел на стаціонарній підкладці розмірами 700×400×15 мм із концентрацією міді і молібдену, що змінюється по довжині підкладки (рис. 1), а також на підкладці, що обертається зі швидкістю 36 об/хв діаметром 800 мм і товщиною 25–30 мм (рис. 2), та на підкладці, що обертається з регульованою швидкістю від 1 до 15 об/хв діаметром 500 мм і товщиною 25–30 мм з почерговим накладанням шарів міді і молібдену [2] (рис. 3).

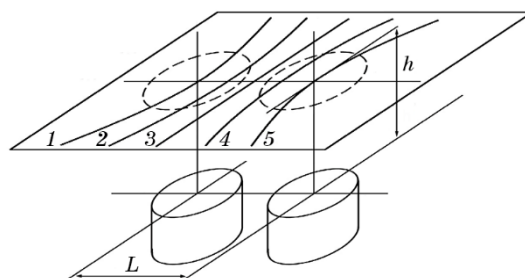


Рис. 1. Схема одержання конденсованих композиційних матеріалів із концентрацією міді і молібдену, що змінюються по довжині підкладки (1, 2, 3, 4, 5 — лінії постійних концентрацій Cu–Mo).

Fig. 1. The scheme of obtaining condensed composite materials with varying concentration of copper and molybdenum along the length of the substrate (1, 2, 3, 4, 5—lines of constant concentrations of Cu–Mo).

Установка для одержання конденсованих композиційних матеріалів з підкладкою, що обертається, складається із двох зібраних разом вакуумних камер: робочої та камери гармат. В робочій камері розташований механізм обертання підкладки на висоті 450–600 мм від поверхні розтопленого матеріалу в тиглях. Підкладка, що обертається ізольована від корпусу робочої камери. На плиті гармат між камерами встановлені чотири електронно-променевих нагрівачі: два нагрівачі потужністю 100 кВт використовуються для випаровування вихідних матеріалів, ще два потужністю 20 кВт — для нагрівання підкладки. Блоки випаровування складаються з мідних тиглів діаметром у 100 і 70 мм, що охолоджуються водою, і механізмів, що забезпечують подачу матеріалів у зону випаровування зі швидкістю, яка може змінюватися.

Установка для одержання конденсованих композиційних матеріалів з почерговим накладанням шарів міді і молібдену була обладнана механізмом обертання підкладки з регульованою швидкістю від 1 до 15 об/хв та водоохолоджувальним екраном для розділення парових потоків міді і молібдену.

Поверхню підкладок, на які здійснювалась конденсація парового потоку, обробляли до одержання різного рівня шерсткості за ГОСТ 2789-73. Перед формуванням конденсатів на попередньо нагріту до $700 \pm 30^\circ\text{C}$ підкладку осаджували розділовий шар з діоксиду цирконію або фториду кальцію, що забезпечував їх легке відділення від поверхні після конденсації.

Для випаровування використовували злитки міді і молібдену технічної чистоти. Випаровування міді проводили через ванну-посередник з цирконію і ітрію [8–12], що дало змогу збільшувати швидкість випаровування міді в 2–3 рази і зменшувало кількість

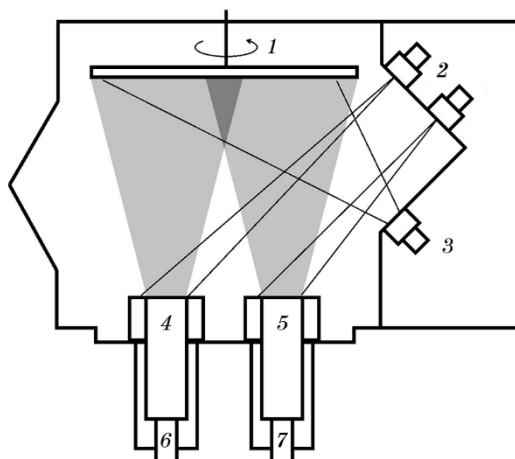


Рис. 2. Схема одержання конденсованих композиційних матеріалів системи Cu–Mo на підкладинці, що обертається (1 — механізм обертання підкладинки, 2 — нагрівачі потужністю 100 кВт для випаровування вихідних матеріалів, 3 — два нагрівачі потужністю 20 кВт для нагрівання підкладинки, 4, 5 — блоки випаровування, 6, 7 — механізми подачі матеріалів).

Fig. 2. The scheme of obtaining condensed composite Cu–Mo materials on a rotating substrate (1—rotation mechanism of the substrate, 2—heaters with a capacity of 100 kW for evaporation of initial materials, 3—two heaters with a capacity of 20 kW for heat the substrate, 4, 5—evaporation units, 6, 7—mechanisms for feeding materials).

мікрокраплинної фази у паровому потоці. Вміст цирконію і ітрію в конденсованих матеріалах Cu–Mo не перевищував 0,1% за масою. В якості матеріалу підкладинки використовувалась сталь Ст.3.

В ході досліджень впливу швидкості осадження міді та молібдену на формування конденсованих композиційних матеріалів, швидкість осадження міді змінювали від 8 до 60 мкм/хв на стаціонарній підкладинці та від 3 до 20 мкм/хв на підкладинці, що обертається. Швидкість осадження молібдену змінювали від 3 до 10 мкм/хв на стаціонарній підкладинці та від 1 до 3,5 мкм/хв на підкладинці, що обертається.

Одержані конденсовані композиційні матеріали представляли собою листові заготовки прямокутної 700×400 мм і циліндричної форми діаметром 500 і 800 мм із товщиною від 0,8 до 5 мм. Дослідження зразків проводилось методами рентгенофазової аналізи, електронної мікроскопії та визначення фізико-механічних характеристик [4].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Оскільки паровий потік, що конденсується, практично повністю повторює профіль поверхні підкладинки, то рівень і форма шерсткості

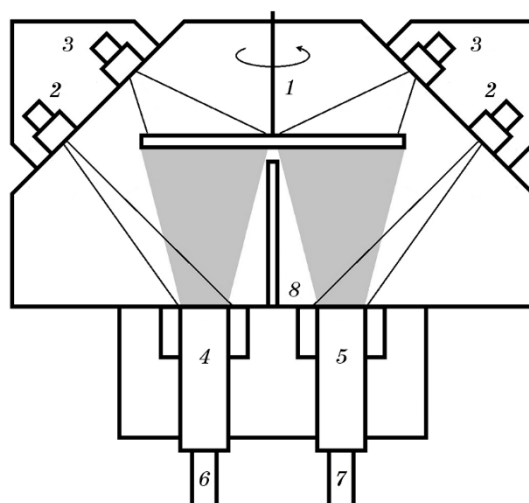


Рис. 3. Схема одержання конденсованих композиційних матеріалів системи Cu–Mo почерговим накладанням шарів міді і молібдену на підкладинці, що обертається з регульованою швидкістю (1 — механізм обертання підкладинки, 2 — нагрівачі потужністю 100 кВт для випаровування вихідних матеріалів, 3 — нагрівачі потужністю 20 кВт для нагрівання підкладинки, 4, 5 — блоки випаровування, 6, 7 — механізми подачі матеріалів, 8 — мідний водоохолоджувальний екран для розділення парових потоків міді і молібдену).

Fig. 3. Scheme of obtaining condensed composite Cu–Mo materials by alternating layers of copper and molybdenum on a substrate rotating with adjustable speed (1—rotation mechanism of the substrate, 2—heaters with a capacity of 100 kW for evaporation of initial materials, 3—heaters with a capacity of 20 kW for heat the substrate, 4, 5—evaporation units, 6, 7—mechanisms for feeding materials, 8—copper water cooling screen for separation of steam flows of copper and molybdenum).

мають значний вплив на структуру і, як результат, на механічні властивості конденсованих матеріалів [13, 14]. Попередні дослідження показали, що оптимальною поверхнею для забезпечення необхідної структури і механічних властивостей є поверхня з рівнем шерсткості $R \approx 0,63$ і хвилястим профілем після оброблення. Збільшення рівня шерсткості, зміна її форми до куполоподібної, конусної або ребристої прямокутної неминуче приводить до утворення пор, неоднорідностей конденсованих композиційних матеріалів і, як результат, до пониження їх механічних характеристик.

Вплив матеріалу і товщини розділового шару на механічні властивості конденсованих композиційних матеріалів до останнього часу не були предметом досліджень. При одержанні масивних конденсатів деяких металів і металевих стопів для лабораторних дослі-

джен в якості матеріялу розділового шару використовували діоксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію, проте застосування такого розділового шару у промисловому виробництві композитів на основі міді та молібдену виявилось неефективним через складність механічного відділення конденсату від підкладинки.

Аналіза інших сполук для використання в якості розділового шару показав, що найбільш придатним є фторид кальцію (CaF_2), що має високу термодинамічну стабільність ($\Delta G^0 = 1161,9$ кДж/моль), відносно високу температуру топлення (1400°C), розчиняється в воді і є доступним матеріалом. Розділовий шар із CaF_2 на підкладинці із Ст.3 використовувався для одержання масивних конденсатів на основі міді та заліза [15]. Зерниста структура поверхні таких конденсованих композиційних матеріалів, особливості дефектності меж зерен, їх зв'язок із внутрішньою структурою конденсатів свідчать про утворення на підкладинці між розділовим шаром і конденсованим композиційним матеріалом перехідного технологічного

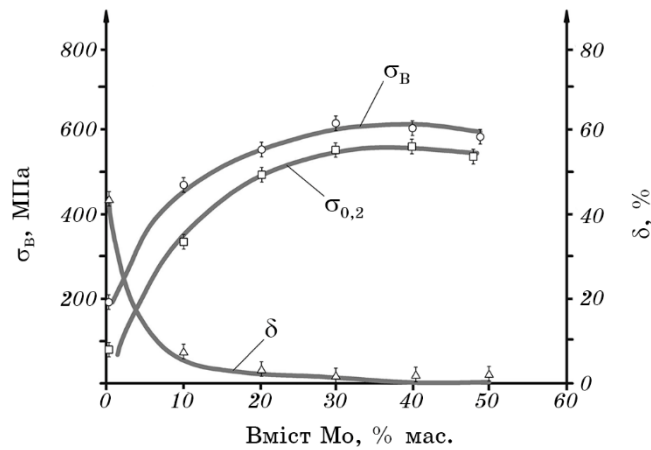


Рис. 4. Залежності границі міцності σ_B (криві 1–3) і відносного видовження δ (криві 1'–3') конденсованих композиційних матеріалів Cu–Mo від рівня шерсткості підкладинки (ГОСТ 2789-73), на яку здійснювалася конденсація парового потоку: криві 1, 1' — фрезерування торцевою фрезою тонке, $R_a = 1,6-0,63$, КШ 6–8; криві 2, 2' — шліфівка тонка, $R_a = 0,63-0,16$, КШ 8–10; криві 3, 3' — полірування електрохімічне, $R_a = 0,04-0,01$, КШ 12–14.

Fig. 4. Dependences of the strength limit σ_B (curves 1–3) and the relative elongation δ (curves 1'–3') of condensed composite Cu–Mo materials on the level of roughness of the substrate (State standard GOST 2789-73), on which was the condensation of the steam flow: curves 1, 1'—milling by mill thin, $R_a = 1.6-0.63$, stiffness coefficient 6–8; curves 2, 2'—fine grinding, $R_a = 0.63-0.16$, stiffness coefficient 8–10; curves 3, 3' — electrochemical polishing, $R_a = 0.04-0.01$, stiffness coefficient 12–14.

шару, в складі якого присутні компоненти розділового шару і конденсату. Товщина технологічного шару при середній товщині розділового шару 10–15 мкм знаходиться в межах від 20 до 50 мкм і в значній мірі визначається температурою підкладки, збільшуючись при зростанні температури осадження. При нанесенні такого розділового шару велике значення має масштабний фактор: із збільшенням геометричного розміру підкладки максимальне допустиме значення товщини шару CaF_2 помітно зменшується. На підкладках із Ст.3 розмірами 250×200×20 мм тріщин в роздільному шарі не виявлено при його товщині 40–50 мкм, тоді як на аналогічних підкладках діаметром 800–1000 мм товщина розділового шару не повинна перевищувати 20 мкм, в інакшому випадку утворюються тріщини, що можуть досягати глибини 70–100 мкм, що приводить до зменшення механічних властивостей композитів. Аналіза причин утворення тріщин в роздільному шарі показав, що воно обумовлено виникненням критичних напружень внаслідок різниці коефіцієнта теплового лінійного розширення фториду кальцію і заліза, що більш помітно на великих розмірах підкладки.

В результаті досліджень границі міцності σ_b і відносного подовження δ конденсованих мікрошарових матеріалів (Cu–Zr–Y)–Mo, в залежності від рівня шерсткості підкладки, встановлено, що міцність і пластичність конденсованих композиційних матеріалів залежать від якості оброблення поверхні (рис. 4). Дослідження проводили шляхом виготовлення конденсованих матеріалів із заданою концентрацією молібдену на підкладці, що обертається (рис. 2), при цьому кожна підкладка була розділена на сектори, поверхні яких були оброблені до одержання необхідного класу шерсткості (КШ).

Найбільш значні відмінності механічних властивостей в залежності від шерсткості підкладки спостерігались у конденсованих композиційних матеріалах з відносно високим вмістом молібдену (8–14% за масою). Границя міцності σ_b і відносне подовження δ (криві 1, 1') конденсованих матеріалів, що були осаджені на секторі підкладки, що була оброблена фрезеруванням торцевою фрезою, складають відповідно 855 МПа і 4,8%, тоді як значення міцності і пластичності для конденсатів, сформованих на підкладці після електрохімічного полірування, досягають 1220 МПа і 8,3%. Вказані відмінності обумовлені, перш за все, особливостями росту кристалів на поверхні підкладок з різною шерсткістю переважно з утворенням дефектів на міжкристалічних межах.

Для конденсованих композиційних матеріалів з вмістом молібдену більше 14%, що були осаджені за температури підкладки $700 \pm 30^\circ\text{C}$, спостерігалось різке зменшення міцності внаслідок утворення пор.

Залежності зміни механічних властивостей, одержані для зазначених матеріалів після вакуумного відпалу зразків за температури

900°C протягом трьох годин є подібними, проте відрізняються деяким зменшенням значень міцності на 8–10% і підвищенням значень пластичності на 10–25% та збільшенням середньоквадратичного відхилення значень цих параметрів (3,3–5%) у порівнянні із вихідними матеріалами. Підвищення температури підкладки до $900 \pm 30^\circ\text{C}$ дало змогу одержати конденсовані композиційні матеріали Cu–Mo з вмістом тяжкотопкої фази до 45% за масою.

Аналіза залежностей границі міцності σ_B , границі плинності $\sigma_{0,2}$ і відносного подовження δ конденсованих композиційних матеріалів Cu–Mo від вмісту молібдену, що були одержані на підкладці з рівнем шерсткості $\approx 0,63$ за температури $900 \pm 30^\circ\text{C}$ (рис. 5) показав, що за механічними характеристиками ці матеріали поступаються аналогічним композитам, що були одержані за температури підкладки $700 \pm 30^\circ\text{C}$ приблизно в 1,5 рази, що обумовлено утворенням більш крупнозернистої структури матеріалу за більш високих температур конденсації [1].

Механічні властивості консолідованих композиційних матеріалів мікрошаруватого типу, що були одержані за температури підкладки $700 \pm 30^\circ\text{C}$ шляхом почергового накладання шарів міді і молібдену, досліджували на розтяг вздовж складових шарів. Характерною особливістю досліджених мікрошарових конденсатів є сильна залежність міцності від товщини шарів. Представлені значення границь міцності, плинності і відносного подовження

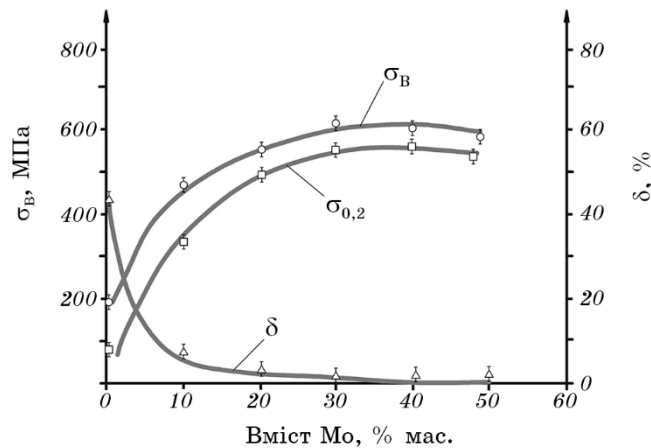


Рис. 5. Залежності межі міцності σ_B , границі плинності $\sigma_{0,2}$ і відносного видовження δ конденсованих композиційних матеріалів Cu–Mo одержаних при температурі $900 \pm 30^\circ\text{C}$, КШ підкладки $\approx 0,63$.

Fig. 5. Dependences of the tensile strength σ_B , yield strength $\sigma_{0,2}$ and relative elongation δ of condensed Cu–Mo composite materials obtained at temperature of $900 \pm 30^\circ\text{C}$, stiffness coefficient of substrate is about 0.63.

ТАБЛИЦЯ 1. Механічні властивості мікрошарових матеріалів Cu–Mo за кімнатної температури.**TABLE 1.** Mechanical properties of microlayer Cu–Mo materials at room temperature.

Cu, мкм	Mo, мкм	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
5,0–6,0	1,0–1,3	280	160	29
5,0–6,0	2,5	351	332	9
5,0–6,0	3,0	403	360	8
5,0–6,0	4,0	471	427	3
1,8	1,0–1,3	673	605	1
5,0	1,0–1,3	280	160	29
7,0	1,0–1,3	229	73	46
5,0	1,7–2,5	351	332	9
7,0	1,7–2,5	284	247	15
10,0	1,7–2,5	198	142	17
Cu M1	–	230	100	50
–	Mo (ДВП)	539	323	15

мікрошарових конденсатів в початковому стані (табл. 1) наведені для порівняння із механічними властивостями литої міді M1 і молібдену (відпаленого після дугового вакуумного топлення).

Варіюючи товщину шарів, що чергуються, можна в широких межах регулювати механічні властивості мікрошарових конденсатів. Для композитів з постійною товщиною шару міді 5–6 мкм зміна товщини шарів молібдену від 1,0 до 4,0 мкм приводить до підвищення границі плинності в 2,7 рази від 160 МПа до 427 МПа, границі міцності в 1,7 рази від 280 МПа до 471 МПа. Відносне подовження при розтягуванні знижується від 29 до 3% по мірі збільшення товщини шарів молібдену.

У другій партії матеріалів, що досліджувались, витримували постійну товщину шарів молібдену (1,0–1,3 мкм), змінюючи при цьому товщину шарів міді. Було встановлено, що збільшення товщини шарів міді приводило до пониження границі міцності, границі плинності і до збільшення відносного видовження. При нанесенні шарів міді товщиною 7,0 мкм міцність і пластичність мікрошарових матеріалів наближались до аналогічних характеристик міді. Найвищі одержані значення механічних властивостей ($\sigma_b = 673$ МПа, $\sigma_{0,2} = 605$ МПа, $\delta = 1\%$) спостерігались при мінімальних розмірах шарів міді і молібдену (1,8 мкм і 1,0–1,3 мкм, відповідно). Значення, одержані для конденсованих композитних матеріалів

мікрошарового типу із вказаними розмірами шарів перевищують значення границі плинності молібдену на 50%, а міді — на 600%. Зменшення товщини шарів міді і молібдену, що чергуються, до 0,5–0,9 мкм приводить до зменшення міцності, різкого збільшення інтервалу розкиду їх значень внаслідок порушення цілісності шарів (за температури осадження у $700 \pm 30^\circ\text{C}$).

З метою дослідження збереження міцності за підвищених температур, що є важливим з точки зору практичного застосування конденсованих композитних матеріалів, було проведено дослідження, в ході якого мікрошарові матеріали відпалювали у вакуумі протягом 5 і 25 годин. Металографічні дослідження відпалених матеріалів показали, що у всіх зразках суцільність шарів не була порушена.

Відпалювання за температури 950°C , протягом 5 годин сприяло утворенню більш рівноважної структури в мікрошарах, що чергуються. При цьому спостерігалось незначне (3–5%) підвищення значень межі міцності. При збільшенні часу відпалювання до 25 годин міцність мікрошарових композитів зменшувалась на 10–14% для матеріалів з товщиною шарів міді 5 і 7 мкм і на 25–27% в зразках з товщиною шарів міді 1,8 мкм (товщина шарів молібдену в усіх зразках 1,0–1,3 мкм).

Пластичність конденсованих композиційних матеріалів з відносно великою товщиною шарів міді наближалася до пластичності чистої міді.

Для виробництва композиційних матеріалів на основі Cu–Mo використовуються технічно чисті метали (чистота міді 99,7–99,9% за масою, домішки нікель до 0,2%, свинець до 0,01%, миш'як до 0,01%, сірка до 0,01%, чистота молібдену 99,5–99,7%, домішки вольфрам до 0,2% та ніобій до 0,15%), при цьому випаровування міді з метою інтенсифікації процесу здійснюється через ванну-посередник з цирконію та ітрію [8]. Особливістю випаровування подібних стопів у вакуумі з одного джерела є фракціонування, обумовлене розбіжністю швидкостей випаровування окремих компонентів. Внаслідок цього конденсати, що формуються на підкладинці, мають неоднорідний склад по товщині. Істотна відмінність пружності парів стопу, що випаровується, використовується не тільки для збільшення швидкості випаровування одного з компонентів, але і для легування конденсату. В даному випадку випаровування технічно чистої міді через ванну-посередник з цирконію та ітрію приводить до одержання міді з сумарним вмістом цих металів до 0,1% за масою, що сприяє підвищенню корозійної стійкості, значень границь міцності і плинності при незначному пониженні електропровідності в порівнянні з технічно чистою міддю.

При одержанні конденсованих композиційних матеріалів шляхом випаровування вихідних матеріалів з окремих тиглів і конденсації пари на стаціонарній підкладинці швидкості випаровування

підбираються в залежності від очікуваного складу композиту. Проте, внаслідок сильної залежності швидкості випаровування від температури, виготовлення конденсатів з однорідним складом по товщині можливо тільки за повної стабілізації швидкості випаровування. Навіть при коливанні температури рідкої ванни в межах 10–20°C швидкість випаровування може змінюватися вдвічі [1], що вкрай негативно позначається на повторюваності складу конденсату і, як наслідок, на його фізико-механічних характеристиках.

Небажаний градієнт концентрацій в конденсованих матеріалах, що застосовуються для промислового виробництва виробів, в значній мірі може бути послаблений шляхом застосування рухомих підкладок. Технології, що використовують рухомі підкладки з роздільним випаровуванням компонентів, характеризуються високим коефіцієнтом використання пара (в нашому випадку до 80%), а також пригніченням формування стовбчастої структури, що іноді приводить до розтріскування конденсатів, оскільки кут падіння парового потоку безперервно змінюється.

Швидкість випаровування істотно впливає на структуру і фізико-механічні властивості конденсатів, оскільки її підвищення збільшує ймовірність утворення дефектів. В більшості випадків утворені дефекти є наслідком перенесення рідкої фази в вигляді мікрокрапель. Хімічний склад таких крапель, що порушують фронт кристалізації і створюють передумови для формування голкоподібних стрижнів, є неоднорідний. Кількість дефектів в об'ємі конденсованого матеріалу залежить від багатьох факторів, зокрема від чистоти вихідних матеріалів, інтенсивності випаровування, щільності матеріалу тощо.

В ході дослідження була проведена порівняльна оцінка зміни механічних властивостей конденсованих композиційних матеріалів в залежності від кількості та розмірів стрижнів і встановлено, що присутність стрижнів на зламі супроводжується помітним зменшенням міцності і пластичності матеріалів (табл. 2). Помічено, що утворення стрижнів на завершальній стадії одержання конденсованих композиційних матеріалів в меншій мірі впливає на пониження їх властивостей.

При аналізі одержаних даних слід враховувати, що при стандартному робочому вакуумі $30-5 \cdot 10^{-3}$ Па в паровому потоці відбувається часткове окиснення міді і молібдену, з утворенням додаткових зміцнювальних фаз CaO і MoO₃ (до 3% за масою), що також впливає на зміну фізико-механічних властивостей одержаних матеріалів.

4. ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень встановлено закономірності формування технологічного шару конденсату Cu–Mo в залежності від утворення розділового шару фториду кальцію. При середній то-

ТАБЛИЦЯ 2. Вплив розмірів стрижнів на механічні властивості конденсованих композиційних матеріалів Cu–Mo (вміст молібдену 10–12% за масою).

TABLE 2. The effect of rod sizes on the mechanical properties of condensed composite Cu–Mo materials (10–12% wt. Mo).

№ зразка	Розмір стрижнів		Механічні властивості	
	<i>d</i> , мкм	<i>l</i> , мкм	σ_b , МПа	δ , %
17	0,415	1,00	602	0,00
24	0,46	0,63	628	0,95
18'	0,54	1,06	575	0,00
20'	0,25	1,14	634	0,30
22'	–	–	666	2,60
30'	–	–	686	2,10

вщині розділового шару 10–15 мкм товщина технологічного шару коливається від 20 до 50 мкм, що приводить до пониження міцності і пластичності конденсованих композиційних матеріалів в середньому на 3–5%. Встановлено, що товщина технологічного шару залежить від температури осадження і зростає з її підвищенням.

Визначені механічні характеристики конденсованих композиційних матеріалів, одержаних на підкладках, що обертаються (36 об/хв), з різним рівнем шерсткості поверхні. Встановлено, що зменшення шерсткості підкладок від $R_a = 1,6$ – $0,63$ (КШ 6–8) до $R_a = 0,04$ – $0,01$ (КШ 12–14) приводить до збільшення межі міцності (σ_b) з 850 до 1250 МПа і відносного подовження (δ) з 3 до 10% для конденсованих композиційних матеріалів із вмістом молібдену до 14% (за масою). В матеріалах з вмістом молібдену більше 14%, що були осаджені за температури підкладки 700°C, спостерігалось різке пониження міцності внаслідок утворення пор. Підвищення температури підкладки до 900°C дало змогу одержати конденсовані композиційні матеріали Cu–Mo з вмістом тяжкотопкої фази до 45% за масою.

В результаті дослідження механічних властивостей конденсованих композиційних матеріалів Cu–Mo, що були одержані на підкладках з рівнем шерсткості $\approx 0,63$ за температури 900°C, в залежності від вмісту молібдену, було встановлено, що за механічними характеристиками ці матеріали поступаються аналогічним композиціям, що були одержані за температури підкладки 700°C, приблизно в 1,5 рази.

Встановлено, що в конденсованих композиційних матеріалах мікрошаруватого типу механічні властивості залежать від товщини

мікрошарів. Для композитів з постійною товщиною шару міді 5–6 мкм, зміна товщини шарів молібдену від 1,0 до 4,0 мкм приводить до підвищення границі плинності в 2,7 разів, а межі міцності — в 1,7 рази. Відносне подовження при розтягуванні із збільшенням товщини шарів молібдену знижується від 29% до 3%. Збільшення товщини мікрошарів міді приводить до зниження границі міцності і збільшення відносного подовження. При одержанні шарів міді рівних 7,0 мкм мікрошарові матеріали по міцності і пластичності наближаються до міді. Максимальні значення механічних властивостей в мікрошарових композитах спостерігаються за мінімальних розмірів мікрошарів міді і молібдену 1,8 і 1,0–1,3 мкм, відповідно. При цьому $\sigma_b = 673$ МПа, $\sigma_{0,2} = 605$ МПа, $\delta = 1\%$.

В результаті проведених досліджень структури встановлено, що дефекти у вигляді стрижнів, що утворюються на мікрокраплях, викинутих з ванни-випарника, приводять до зниження міцності і пластичності конденсованих композиційних матеріалів.

Роботу виконано в рамках теми Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України ПП-12-19 «Наукові та технологічні засади ресурсозберігаючих технологій для переробки відходів виробництва жароміцних складнолегованих нікелевих стопів методами електронно-променевого топлення» (2019–2021 рр.).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. N. I. Grechanyuk, P. P. Kucherenko, A. G. Melnik, V. G. Grechanyuk, and A. Manulyk, *The Minerals, Metals and Materials Series* (Eds. T. S. Srivatsan and Manoj Gupta) (Springer: 2019), p. 105.
2. N. I. Grechanyuk and V. G. Grechanyuk, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, Iss. 11–12: 633 (2018).
3. Н. И. Гречанюк, В. Г. Гречанюк, *Современная электрометаллургия*, **2**: 43 (2019).
4. І. М. Гречанюк *Науково-технологічні засади створення нових композиційних матеріалів на основі нікелю, кобальту, титану й міді та новітнього електронно-променевого обладнання для їх отримання* (Дис. д-ра тех. наук) (Київ: Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ: 2021).
5. N. I. Grechanyuk, V. G. Grechanyuk, E. V. Khomenko, and D. Kovalchuk, *Electrotechnica & Electronica*, **53**, Nos. 7–8: 212 (2018).
6. L. Orac, V. Grechanyuk, O. Metoseriu, and S. Constantinescu, *The Annals of 'Dunarea de Jos' University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, **36**, No. 1: 5 (2013).
7. В. Г. Гречанюк, *Электрические контакты и электроды* (Киев: 2012), с. 174.
8. Н. И. Гречанюк, В. А. Осокин, И. Н. Гречанюк, П. П. Кучеренко, Р. В. Минакова, М. Е. Головков, Г. Е. Копылова, *Современная электрометаллургия*, № 2 (83): 9 (2006).

9. V. G. Grechanyuk, V. A. Denysenko, and L. Orac, *Abstract of Conferinta Stiintifica UgalMat 2007 Tehnologii Si Materiale Avansate (Oct. 19–20, 2007)* (Romania, Galati: 2007), p. 12.
10. В. Г. Гречанюк, В. А. Денисенко, И. Ф. Руденко, Л. Орак, *Электрические контакты и электроды* (Киев: 2008), с. 130.
11. I. N. Grechanjuk, V. G. Grechanjuk, and Y. U. Artuh, *The Annals of 'Dunarea de Jos' University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, **32**, No. 1: 5 (2009).
12. В. А. Денисенко, В. Г. Гречанюк *Современная электрометаллургия*, **4**: 27 (2008).
13. В. Г. Гречанюк, *Фізико-механічні основи формування конденсованих з парової фази композиційних матеріалів на основі міді* (Дис. д-ра хім. наук) (Київ: Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ: 2013).
14. І. М. Гречанюк, *Структура, властивості і електронно-променева технологія отриманих композиційних матеріалів Cu–Mo–Zr–Y для електричних контактів* (Дис. канд. тех. наук) (Київ: Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ: 2007).
15. Р. В. Мінакова, М. І. Гречанюк, В. Г. Затовський, М. Є. Головкова, Г. Є. Копилова, О. П. Василега, Д. Г. Вербило, *Электронная микроскопия и прочность материалов*, **17**: 37 (2010).

REFERENCES

1. N. I. Grechanyuk, P. P. Kucherenko, A. G. Melnik, V. G. Grechanyuk, and A. Manulyk, *The Minerals, Metals and Materials Series* (Eds. T. S. Srivatsan and Manoj Gupta) (Springer: 2019), p. 105.
2. N. I. Grechanyuk and V. G. Grechanyuk, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, Iss. 11–12: 633 (2018).
3. N. I. Grechanyuk and V. G. Grechanyuk, *Sovremennaya Elektrometallurgiya*, **2**: 43 (2019) (in Russian).
4. I. M. Grechanyuk, *Naukovo-Tekhnologichni Zasady Stvorennya Novykh Kompozytsiynykh Materialiv na Osnovi Nikelyu, Kobaltu, Tytanu i Midi ta Novitnyogo Elektronno-Promenevoho Obladnannya dlya Yikh Otrymannya* [Scientific and Technological Principles of Creating New Composite Materials Based on Nickel, Cobalt, Titanium and Copper and the Latest Electron-Beam Equipment for Their Production] (PhD Thesis) (Kyiv: Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.U.: 2021) (in Ukrainian).
5. L. Orac, V. Grechanyuk, O. Metoseriu, and S. Constantinescu, *The Annals of 'Dunarea de Jos' University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, **36**, No. 1: 5 (2013).
6. L. Orac, V. Grechanyuk, O. Metoseriu, and S. Constantinescu, *The Annals of 'Dunarea de Jos' University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, **36**, No. 1: 5 (2013).
7. V. G. Grechanyuk, *Elektricheskie Kontakty i Elektrody* [Electrical Contacts and Electrodes] (Kyiv: 2012), p. 174 (in Ukrainian).
8. N. I. Grechanyuk, V. A. Osokin, I. N. Grechanyuk, P. P. Kucherenko, R. V. Minakova, M. E. Golovkov, and G. E. Kopylova, *Sovremennaya*

- Elektrometallurgiya*, No. 2 (83): 9 (2006) (in Russian).
9. V. G. Grechanyuk, V. A. Denysenko, and L. Orac, *Abstract of Conferinta Stiintifica UgalMat 2007 Tehnologii Si Materiale Avansate (Oct. 19–20, 2007)* (Romania, Galati: 2007), p. 12.
 10. V. G. Grechanyuk, V. A. Denisenko, I. F. Rudenko, and L. Orak, *Elektricheskie Kontakty i Elektrody* [Electrical Contacts and Electrodes] (Kyiv: 2008), p. 130 (in Russian).
 11. I. N. Grechanjuk, V. G. Grechanjuk, and Y. U. Artuh, *The Annals of 'Dunarea de Jos' University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, **32**, No. 1: 5 (2009).
 12. V. A. Denisenko and V. G. Grechanyuk *Sovremennaya Elektrometallurgiya*, **4**: 27 (2008) (in Russian).
 13. V. G. Grechanyuk, *Fizyko-Mekhanichni Osnovy Formuvannya Kondensovanykh z Parovoi Fazy Kompozytsiynykh Materialiv na Osnovi Midi* [Physical and Mechanical Bases for Forming Condensed from the Vapour Phase Composite Materials Based on Copper] (PhD Thesis) (Kyiv: Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.U.: 2013) (in Ukrainian).
 14. I. M. Grechanyuk, *Struktura, Vlastyvosti i Elektronno-Promeneva Tekhnologiya Otrymanykh Kompozytsiynykh Materialiv Cu–Mo–Zr–Y dlya Elektrichnykh Kontaktiv* [Structure, Properties and Electron Beam Technology of the Obtained Cu–Mo–Zr–Y Composite Materials for Electrical Contacts] (PhD Thesis) (Kyiv: Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.U.:2007) (in Ukrainian).
 15. R. V. Minakova, M. I. Grechanyuk, V. H. Zatovskyi, M. E. Holovkova, H. E. Kopylova, O. P. Vasyleha, and D. H. Verbylo, *Elektronnaya Mikroskopiya i Prochnost Materialov*, **17**: 37 (2010) (in Ukrainian).